

学校编码: 10384
学号: 22320141151300

分类号__密级
UDC

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

南海和西北太平洋 Th 的地球化学行为研究

Geochemical Behaviors of Th in the South China Sea and
the Western North Pacific

岑蓉蓉

指导教师姓名: 蔡毅华副教授

专业名称: 海洋化学

论文提交日期: 2017年05月

论文答辩时间: 2017年05月

学位授予日期: 2017年06月

答辩委员会主席: 王德利 教授

评阅人: 王德利 教授

张元标 研究员

2017年06月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学海洋学系同位素海洋化学)课题(组)的研究成果,获得(厦门大学海洋学系同位素海洋化学)课题(组)经费或实验室的资助,在(厦门大学海洋学系同位素海洋化学)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 海洋中 Th 的地球化学行为	1
1.3 Th 在海洋学上的应用.....	4
1.3.1 ^{232}Th - ^{230}Th 用于示踪进入海洋的陆源通量	4
1.3.2 Th 在海洋学上的其他应用	4
1.4 南海及西北太平洋的 Th 研究现状	5
1.5 本研究目标与创新	6
第二章 研究区域概况及实验方法	7
2.1 南海概况	7
2.1.1 南海的自然环境.....	7
2.1.2 南海经向环流.....	7
2.1.3 沉积物侧向迁移.....	9
2.2 西北太平洋概况	11
2.3 样品采集	11
2.4 样品处理	13
2.5 MC-ICP-MS 的测量方法	15
2.5.1 MC-ICP-MS 的基本原理和结构.....	15
2.5.2 MC-ICP-MS 的工作参数.....	16
2.6 数据处理	18
2.6.1 质量分馏系数的校正.....	18
2.6.2 增益系数的校正.....	19
2.6.3 强峰拖尾.....	19
2.6.4 记忆效应和仪器空白.....	20
2.6.5 误差分析.....	20

2.6.6 数据处理.....	23
第三章 南海与西北太平洋 Th 的分布特征	24
3.1 南海 Th 同位素的分布特征	24
3.1.1 水文特征.....	24
3.1.2 南海 Th 同位素的分布特征	26
3.2 西北太平洋 Th 同位素的分布特征	30
3.2.1 水文特征.....	30
3.2.2 西北太平洋 Th 同位素的分布特征	31
第四章 南海及西北太平洋 Th 的地球化学行为及应用	34
4.1 经向环流对 ^{230}Th 的影响	34
4.2 可逆清除模型	36
4.3 清除停留时间	40
4.4 陆源输入通量	43
第五章 结论、不足与展望	47
5.1 结论	47
5.2 不足与展望	48
参考文献	50
附录.....	58
致谢.....	59

Contents

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English).....	III
Chapter 1 Preface.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Geochemical behaviors of Th	1
1.3 Applications of Th in the ocean	4
1.3.1 Assessment of terrigenous flux by ^{232}Th - ^{230}Th	4
1.3.2 Other applications of Th in the ocean.....	4
1.4 Progress on geochemical behaviors of Th in the South China Sea and the western North Pacific.....	5
1.5 Objectives and innovations.....	6
Chapter 2 Study areas and methods.....	7
2.1 Overview of South China Sea.....	7
2.1.1 Overview of South China Sea.....	7
2.1.2 Meridional overturning circulation in the South China Sea	7
2.1.3 Sediments transport.....	9
2.2 Overview of Western North Pacific	11
2.3 Sampling	11
2.4 Experiment.....	13
2.5 Measurement.....	15
2.5.1 Working principle and structure of MC-ICP-MS	15
2.5.2 Operating parameters of MC-ICP-MS.....	16
2.6 Data analysis	18
2.6.1 Calibration of mass fractionation.....	18
2.6.2 Calibration of IC gain	19

2.6.3 Calibration of tailing	19
2.6.4 Memory effect and blank	20
2.6.5 Error analysis	20
2.6.6 Data analysis	23
 Chapter 3 Dissolved Th in the South China Sea and the western North Pacific	 24
3.1 Concentrations and distributions of Th in the South China Sea	24
3.1.1 Hydrological characteristics.....	24
3.1.2 Concentrations and distributions of Th in the South China Sea	26
3.2 Concentrations and distributions of Th in the western North Pacific	30
3.2.1 Hydrological characteristics.....	30
3.2.2 Concentrations and distributions of Th in the western North Pacific.....	31
 Chapter 4 Geochemical behaviors and applications of Th in the South China Sea and the western North Pacific	 34
4.1 Meridional overturning circulation in the South China Sea	34
4.2 Reversible scavenging model	36
4.3 Scavenging residence time of Th	40
4.4 Terrigenous flux by ^{232}Th - ^{230}Th	43
 Chapter 5 Conclusions, deficiencies and perspectives	 47
5.1 Conclusions.....	47
5.2 Deficiencies and perspectives	48
References.....	50
 Appendix	 58
 Acknowledgement	 59

图表目录

图 1.1 三大天然放射系衰变链(Ojovan 和 Lee, 2014).....	2
图 1.2 经向环流对溶解态 ^{230}Th 的影响(Francois, 2007).....	3
图 2.1 南海整体经向环流概念图.....	8
图 2.2 南海经向环流的水平环流及其与垂直环流结合的示意图.....	9
图 2.3 采样站位图.....	12
图 2.4 离子交换柱(含树脂).....	14
图 2.5 Nu Plasma MC-ICP-MS 外观图(引自 MC-ICP-MS 说明书).....	15
图 2.6 MC-ICP-MS 基本构造(Belshaw 等, 1998).....	16
图 3.1 2013 年 10 月南海站位(LSMS、DSMS、S0605、S0504)和 2014 年 6 月南海站位(A2、H3)的温度、盐度剖面分布.....	25
图 3.2 2013 年 10 月南海站位(LSMS、DSMS、S0605、S0504)和 2014 年 6 月南海站位(A2、H3)的 S-T 图.....	25
图 3.3 Th 的含量分布.....	29
图 3.4 2015 年 4 月 A5 站位的温度、盐度剖面分布.....	31
图 3.5 2015 年 4 月 A5 站位的 S-T 图.....	31
图 3.6 Th 的含量分布.....	32
图 4.1 ^{230}Th 的一维可逆模型示意图.....	37
图 4.2 A2、H3 的 RSM 拟合曲线.....	39
图 4.3 A5 的 RSM 拟合曲线.....	40
图 4.4 A5 剖面 Th 的停留时间.....	42
图 4.5 H3、A2 剖面 Th 的停留时间.....	43
图 4.6 大气沉降模型 (Mahowald 等, 2005) 和本研究估计值 (本研究值含下划线)	45
表 2.1 南海北部沉积物捕集器的总颗粒通量数据.....	10
表 2.2 采样信息表.....	12
表 2.3 工作参数.....	17

表 2.4 U 标校正的接收杯设置.....	18
表 2.5 Th 样品的接收杯设置.....	18
表 2.6 U 标液和 Th 样品的进样流程.....	18
表 2.7 不同时间段内同一 U 标的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值及质量分馏系数.....	20
表 2.8 核素的质量数、半衰期和天然丰度表.....	23
表 3.1 Th 的含量分布.....	27
表 3.2 本研究与以往研究的 Th 同位素含量对比.....	30
表 3.3 西北太平洋 A5 站 Th 的含量分布.....	32
表 4.1 本研究和其他海域的固液分配系数 K 和颗粒沉降速率 S 比较.....	38
表 4.2 A5、H3、A2 剖面 ^{230}Th 清除停留时间、 ^{230}Th 的陆源份额、 ^{232}Th 累积通量和陆源累积通.....	41

厦门大学博硕士学位论文

List of Figures and tables

Figure 1.1 Uranium, thorium and actinium decay series. Numbers near radionuclides indicate their half-lives. (From Ojovan and Lee, 2014).....	2
Figure 1.2 The effect of the meridional overturning circulation on dissolved ^{230}Th vertical seawater profiles (From Francois, 2007).....	3
Figure 2.1 Schematic diagram of the SCS meridional overturning circulation.....	8
Figure 2.2 Spatial structure of the SCS meridional overturning circulation.....	9
Figure 2.3 Sampling stations.....	12
Figure 2.4 Ion exchange column (Containing resin).....	14
Figure 2.5 The layout of Nu Plasma MC-ICP-MS (From Introduction of MC-ICP-MS Instrument).....	15
Figure 2.6 The configuration of MC-ICP-MS (From Belshaw et al., 1998).....	16
Figure 3.1 Distributions of temperature and salinity of LSMS、DSMS、S0605、S0504 profiles during October, 2013 and A2、H3 profiles during June, 2014 in the South China Sea.....	25
Figure 3.2 S-T diagram of LSMS、DSMS、S0605、S0504 during October, 2013 and A2、H3 during June, 2014 in the South China Sea.....	25
Figure 3.3 Distributions of Th concentration.....	29
Figure 3.4 Distribution of temperature and salinity of A5 profile during April, 2015.....	31
Figure 3.5 S-T diagram of A5 profile during April, 2015.....	31
Figure 3.6 Distributions of Th concentration.....	32
Figure 4.1 Schematic plot of one-dimensional reversible-scavenging model of ^{230}Th	37
Figure 4.2 The RSM line of A2 and H3 profiles.....	39
Figure 4.3 The RSM line of A5 profile.....	40
Figure 4.4 The residence time of Th in A5 profile.....	42
Figure 4.5 The residence time of Th in H3 and A2 profile.....	43

Figure 4.6 Estimated values in this study(<u>underlined</u>) and the dust model From Mahowald et al., 2005.....	45
Table 2.1 Total particle flux of settling particles collected with sediment traps in the northern South China Sea.....	10
Table 2.2 Sampling information.....	12
Table 2.3 Operating parameters.....	17
Table 2.4 Collector array for U standard calibration.....	18
Table 2.5 Collector array for Th in the samples.....	18
Table 2.6 U standard and Th sample measuring process.....	18
Table 2.7 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratio and f of U standard during different periods.....	20
Table 2.8 The mass unit, half-life and abundance sensitivity of target nuclide.....	23
Table 3.1 Distributions of Th concentration.....	27
Table 3.2 Comparisons of Th concentration in this study and literatures.....	30
Table 3.3 Distributions of Th concentration in A5 station in NW Pacific Ocean...32	
Table 4.1 K and S in this study and other areas.....	38
Table 4.2 Scavenging residence time and terrigenous fraction of Th, flux of ^{232}Th and lithogenic materials in A5 profile.....	41

摘要

本研究通过厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室的 Nu Plasma MC - ICP - MS 测定了 2013 年南海秋季航次、2014 年南海夏季深部航次、2015 年西北太平洋春季航次的水样，为南海提供首份海水中 ^{232}Th 、 ^{230}Th 的含量分布数据，研究了南海 Th 同位素地球化学行为，分析了经向环流以及沉积物迁移的影响，还测定了西北太平洋的 ^{232}Th 、 ^{230}Th 的含量分布并进行了分析和应用。本文在南海和西北太平洋进行 Th 同位素含量的测定以及地球化学行为的研究是进行中国边缘海颗粒动力学及物质输送的重要手段，也是对国际 GEOTRACES 计划的全新数据补充。本研究测得了南海 6 个站位和西北太平洋 1 个站位水柱中 ^{232}Th 、 ^{230}Th 的含量。

其中，南海溶解态过剩 ^{230}Th 的浓度范围是 2.24-93.53 fg/kg，溶解态 ^{232}Th 的浓度范围是 113.54-921.74 pg/kg，两者皆高于北太平洋，与其他边缘海及北冰洋较为接近。 ^{230}Th 浓度分布特征明显且独特，大部分站位上层水体中 ^{230}Th 浓度比开阔大洋相同水层高一个数量级，我们推测可能是南海沉积物间隙水中 ^{230}Th 向上覆水体的扩散并由水体横向运移到了站位的而导致的。 ^{230}Th 浓度在中层水有极小值，我们推测可能是南海深层经向环流的影响。各个站位 ^{230}Th 最小值出现的深度与深层水经向环流翻转及运移的路径基本一致，也进一步证实了我们的猜测。

在西北太平洋 A5 站位，溶解态过剩 ^{230}Th 的浓度范围是 1.29-12.27 fg/kg，与前人研究中北太平洋测得 ^{230}Th 浓度十分一致，其剖面分布也基本符合可逆清除模型预测的线性规律。溶解态 ^{232}Th 的浓度范围是 248.24-408.46 pg/kg，比北太平洋开阔大洋高 1 个数量级，与其他边缘海及北冰洋较为接近。其在 400-600m 水层中浓度较高于其他层位，而 ^{230}Th 浓度在该深度处略有过剩，是因为北太平洋中层水团从源地开阔大洋区带来的较高浓度 Th 同位素信号。本文选取 Okubo 等(2012)得到的清除 Th 的颗粒的全水柱平均沉降速率($S = 400 \text{ m/a}$)计算得到西北太平洋 ^{230}Th 在 300m 以浅水体中累积清除停留时间为 7.2 年，到 2000 m 水深处的累积清除停留时间为 15.6 年，较短的清除停留时间表明了太平洋沿岸海域较高的清除速度。此外，西北太平洋的陆源通量为 $4.63 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ，反映了该

海域因离岸距离小而受大陆沙尘影响较大。

南海站位的 K 值为 0.06-0.11，相对其他海域较小，可能是其颗粒组成造成的影响，具体有待后续研究。而南海的陆源沉降通量为 $0.38 - 0.55 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ，处于大气沉降模型拟合值的数据范围内，但该方法应用于中国边缘海区陆源输入通量的计算时，在一些特定情况下(极端天气事件)可能会不适用，故需要更多的观测值来进行更贴合实际情况的陆源沉降通量测算。

关键词： ^{230}Th ；海水；南海；经向环流

Abstract

Seawater samples were collected in Autumn 2013 from the South China Sea, Summer 2014 from the South China Sea, and Spring 2014 from the western North Pacific for the analysis of Th concentrations with a MC-ICP-MS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) method. The method is developed for high precision measurement of seawater U and Th concentrations and isotope ratios. The geochemical behaviors of Th in the South China Sea and the western North Pacific were then investigated.

In the South China Sea, the contents of dissolved ^{230}Th ranged from 2.24 to 93.53 fg/kg, while the dissolved ^{232}Th ranged from 113.54 to 921.74 pg/kg. Both of them were higher than the North Pacific, but similar to marginal seas and the Arctic Ocean. Most of the contents of ^{230}Th in the upper water column are one order of magnitude higher than the open ocean, which may be resulted from the dissolved ^{230}Th supplyment of interstitial water. Here we also present unusual deficiencies of ^{230}Th in mesopelagic water (500-1000 m) in the South China Sea. Compared to the model-predicted $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (total ^{230}Th -average terrigenous ^{230}Th) distribution from the RSM line, the measured $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ showed relatively uniform distribution and is in deficit. The most probable explanation for the ^{230}Th deficit in the mesopelagic water is an enhanced scavenging effect by the particles supplied from the lateral sediment transport, probably via the South China Sea meridional circulation.

In the western North Pacific, the concentrations of dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ ranged from 1.29 to 12.27 fg/kg. The measured $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ agreed with the model-predicted $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ distribution from the RSM line, and showed liner distribution. The concentrations of dissolved ^{232}Th ranged from 248.24 to 408.46 pg/kg, which were one order of magnitude higher than that of open ocean, the same order with that of the Arctic Ocean.

We obtained the residence time (7.2 a) of ^{230}Th by calculation according to the average sinking rate ($S = 400 \text{ m/a}$, Okubo et al., 2012) in the whole water column,

while the residence time was 15.6a at 2000m water depth. The short residence time indicated the high eliminating rate in the Pacific coast. Besides, the terrestrial input flux in the western North Pacific was $4.63 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ which reflected the significant influence by dust deposition from the coast toward the ocean.

The K value in the SCS ranged from 0.06 to 0.11, which is slightly lower than the other seas, possibly caused by particle composition, and need to explore it further. The terrestrial input flux in the SCS is $0.38 - 0.55 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ which is within the limits of fitted values from the atmospheric deposition model. However, it may be inapplicable in the case of particular condition such as extreme weather events when calculating terrestrial fluxes in China marginal seas. Therefore, we need more observed values to calculate terrestrial fluxes realistically.

Key Words: ^{230}Th ; Seawater; South China Sea; Meridional Overturning.

第一章 绪论

1.1 引言

自然界中存在三个天然放射系,分别为铀系、钍系和锕系。它们分别从 ^{238}U 、 ^{232}Th 及 ^{235}U 开始,经过多次 α 和 β 衰变,最后生成稳定的铅同位素(图 1.1)。Th 由 Jöns Jakob Berzelius 于 1828 年首先发现。自然界中存在的天然 Th 同位素共有六种,分别为 ^{234}Th 、 ^{232}Th 、 ^{231}Th 、 ^{230}Th 、 ^{228}Th 和 ^{227}Th ,它们的半衰期分别为 24.1d、 $1.14\times 10^{10}\text{a}$ 、25.6h、 $7.558\times 10^4\text{a}$ 、1.91a 和 18.17d(Jaffey 等, 1971; Cheng 等, 2013),其中 ^{232}Th 的天然丰度接近 100%。

海洋环境中, Th 具有强的颗粒活性,易于从水体吸附到颗粒物上,随颗粒物的沉降而在底层沉积物中埋藏(Bourdon 等, 2003)。 ^{230}Th 在海洋学上的应用十分广泛,有如利用 ^{232}Th 和 ^{230}Th 来源不同的特性,评估陆源向海洋的输入通量(Woodard 等, 2012; Hayes 等, 2013a);示踪边界清除、颗粒动力学以及平流作用(Anderson 等, 1983; Moran 等, 1997);及通过海水和海底沉积物中 $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ 的比值评估大洋环流的强弱(Yu 等, 1996; Mc Manus 等, 2004)。

1.2 海洋中 Th 的地球化学行为

在海洋环境中, Th 主要以+4 价氧化态 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 存在(Langmuir 和 Herman, 1980),若不考虑结晶度,其在水中的溶解度约为 10^{-9}mol/L (Neck 等, 2003),被认为是颗粒活性较强的元素。Th 的几种常见的同位素中, ^{232}Th 主要以岩源矿物的形式进入海洋,而 ^{234}Th 、 ^{230}Th 和 ^{228}Th 分别来自海洋 ^{238}U 、 ^{234}U 和 ^{228}Ra 的现场 α 放射性衰变(图 1.1)。由于海洋中 U 的储量及其同位素组成在过去的几千年保持恒定(Henderson, 2002),故 ^{234}Th 、 ^{230}Th 的产生速率恒定。

作为颗粒活性的核素, ^{230}Th 自海水中经母体核素 ^{234}U 衰变产生之后,易于吸附在颗粒物表面,随着颗粒物的沉降从水体清除或迁出,最终埋藏至海底沉积物中。 ^{230}Th 在水体的平均停留时间约 40a(Bacon 等, 1982; Nozaki 等, 1985),比水体本身的混合时间短,故垂向方向的沉降作用为主,倾向于快速从水体迁出至沉积物中。最初有研究报道的水柱中颗粒态和总态 ^{230}Th 分布,明显具有随深度增加而浓度逐渐增大的趋势,这里深度分布总体上可以用 Th 的颗粒清除—解析机制来解释(Krishnaswami 等, 1976; Nozaki 等, 1981; Bacon 和 Anderson,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库